

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-056921
(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.CI. C08F 8/32

(21)Application number : 04-216091 (71)Applicant : MONSANT KASEI KK
(22)Date of filing : 13.08.1992 (72)Inventor : OSHIDA TAKAHIRO
MAEDA YUTAKA

(54) PRODUCTION OF IMIDIZED COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an imidized copolymer having a high impact resistance without decreasing the mol.wt. in the imidizing step by mixing a precursor of the copolymer with an imidizing agent under a specified shear rate in addition to the conventional imidizing conditions.

CONSTITUTION: An imidized copolymer is produced in two steps: the first step wherein a precursor obtd. from maleic anhydride, a vinylarom. compd., and, if necessary, another ethylenically unsatd. compd. is imidized by mixing it with an imidizing agent in a mixing zone under a pressure of 10kg/cm² or higher, at 200–270°C, and with a shear rate of 10–150sec⁻¹ for 2–5min; and the second step wherein the resulting product is transported from the mixing zone to an adjacent removal zone, where low-mol.-wt. impurities are removed under a reduced pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-56921

(43) 公開日 平成6年(1994)3月1日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 8/32

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

MHL

7308-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平4-216091

(22) 出願日

平成4年(1992)8月13日

(71) 出願人 390034186

モンサント化成株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 押田孝博

三重県四日市市東邦町1番地 モンサント
化成株式会社内

(72) 発明者 前田裕

三重県四日市市東邦町1番地 モンサント
化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄 (外2名)

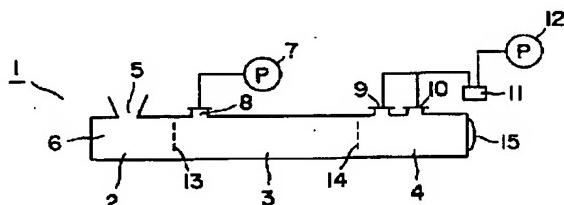
(54) 【発明の名称】 イミド化共重合体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 無水マレイン酸共重合体をアンモニアまたはアミンでイミド化する際に、耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体を得る。

【構成】 無水マレイン酸共重合体をアンモニアまたはアミンと反応させるに当り、この反応を 10 kg/cm² 以上の圧力、200~270℃の温度、10~250 sec⁻¹ の剪断速度および2~5分間の条件で実施する第一工程ならびにこのイミド化反応生成物を減圧条件に付して低分子量挿雜物を除去する第二工程、を組合せる。

【効果】 前記目的が達成される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の第一工程および第二工程を実施することを特徴とする、イミド化共重合体の製造法。

第一工程：無水マレイン酸とビニル芳香族化合物と必要に応じて他のエチレン性不飽和化合物とからなるイミド化前駆体共重合体を、混練帯域において、 10 Kg/cm^2 以上の圧力、 $200\sim270^\circ\text{C}$ の温度、 $10\sim250\text{ s sec}^{-1}$ の剪断速度および2~5分間の条件の下でイミド化剤と共に混練して、イミド化前駆体共重合体をイミド化する工程。

第二工程：混練帯域に連通する除去帯域に第一工程生成物を給送して、減圧下に低分子挿雜物を除去する工程。

【請求項2】イミド化前駆体共重合体を、混練帯域に連通する接入帯域に連続的または間欠的に接入し、これを該接入帯域から連続的または間欠的に混練帯域に給送して、イミド化剤と混練する、請求項1に記載のイミド化共重合体の製造法。

【請求項3】混練帯域での混練を、同方向回転完全噛合型二軸スクリュー押出機によって行なう、請求項1または2に記載のイミド化共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】この発明は、マレイミド若しくはN-置換マレイミドと、ビニル芳香族化合物と、所望に応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなるイミド化共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】無水マレイン酸と、ビニル芳香族化合物と、他の不飽和化合物とからなる共重合体、特に無水マレイン酸-ステレン-アクリロニトリル共重合体(SMA樹脂)は、高い熱変形温度を有して良好な耐熱性を示し、また、SMA樹脂はスチレン・アクリロニトリル共重合体(A S樹脂)やスチレン-アクリロニトリルゴム弾性体グラフト共重合体(ABS樹脂)などと優れた相溶性を有する。従って、SMA樹脂は、A S樹脂および(または)ABS樹脂などとブレンドして、A S樹脂などの耐熱性および耐溶剤性などを改良するために用いられている。しかしながら、SMA樹脂とA S樹脂および(または)ABS樹脂などのブレンド樹脂は、高温、特に 230°C 以上、に加熱すると、着色や発泡を起こし、また重量減少や架橋反応などを示すので、成形に際して 230°C 以上に加熱する必要のある射出成形材料として用いることは難しい。これに対して、本発明者らは、上述の問題点を解決する手段として、既に、原料共重合体を高い圧力下でイミド化剤と所定時間混練してイミド化することにより、耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体を非水系の一段階で連続的に経済的に製造する方法を提案している(特開平2-4806号公報)。

【0003】

2

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らの上記の提案では、イミド化反応工程での共重合体の分子量の低下防止効果が必ずしも十分ではないことがあるほか、たとえ高分子量のイミド化共重合体が得られたときにおいても、それとABS樹脂などのブレンド樹脂の耐衝撃性が十分達成されない場合があった。本発明は上述の背景に基づきなされたものであり、その目的とするところは、耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体を非水系の一段階で連続的に経済的に製造する方法において、イミド化反応工程で分子量を実質的に低下させることなく、製造されたイミド化共重合体がABS樹脂などのブレンド樹脂として高い耐衝撃性を有するように、イミド化する方法を提供することである。

【発明の概要】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決すべく種々の試験研究を行った結果、上記の提案(特開平2-4806号公報)に記載の条件に加え、原料共重合体とイミド化剤との混練を 10 sec^{-1} 以上の剪断速度を与えつつ実施すれば、この発明の目的達成に有効であるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0005】<要旨>すなわち、本発明によるイミド化共重合体の製造法は、下記の第一工程および第二工程を実施すること、を特徴とするものである。

第一工程：無水マレイン酸とビニル芳香族化合物と必要に応じて他のエチレン性不飽和化合物とからなるイミド化前駆体共重合体を、混練帯域において、 10 Kg/cm^2 以上の圧力、 $200\sim270^\circ\text{C}$ の温度、 $10\sim250\text{ s sec}^{-1}$ の剪断速度および2~5分間の条件の下でイミド化剤と共に混練して、イミド化前駆体共重合体をイミド化する工程。

第二工程：混練帯域に連通する除去帯域に第一工程生成物を給送して、減圧下に低分子挿雜物を除去する工程。

【0006】<効果>本発明によれば、耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体を、非水系の一段階で、連続的に経済的に、そしてイミド化率が均一かつ高い状態で、製造することができる。

【0007】【発明の具体的説明】

40 <イミド化前駆体共重合体>本発明による方法によってイミド化すべきイミド化共重合体の前駆体は、無水マレイン酸とビニル芳香族化合物と、必要に応じて他のエチレン性不飽和化合物と、からなる共重合体である。すなわち、本発明でイミド化すべき前駆体共重合体は無水マレイン酸の共重合体であり、従って「イミド」はマレイミドまたはN-置換マレイミドである。

【0008】この前駆体共重合体の無水マレイン酸に対する共単量体は、ビニル芳香族化合物である。ビニル芳香族化合物としては、核および(または)側鎖置換または非置換スチレンが代表的である。この場合の置換基

は、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、その他がある。このようなビニル芳香族化合物にはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、イソプロピレスチレン、およびこれらの混合物がある。この発明において好ましいビニル芳香族化合物は、スチレンである。この前駆体共重合体は、上記の二必須単量体に加えて、これらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体をさらに共重合したものであってよい。そのようなエチレン性不飽和単量体としては、上記の二種以外のもの、たとえば(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、その他がある。

【0009】本発明においてイミド化すべきイミド化前駆体共重合体は、無水マレイン酸含有量が10重量%～40重量%の範囲のものが好ましい。10重量%未満では、耐熱性の高いものが望めず、また10重量%未満の原料共重合体は高温安定性が悪くないので、敢えてイミド化する意味が少ないからであり、他方、40重量%を超えると、イミド化前駆体共重合体の加熱溶融にかなりの高温度を要し(場合によっては200℃～270℃の温度範囲では困難となる)、色調の良好なイミド化物を得られない他、イミド化効率も低下するからである。ビニル芳香族化合物含有量は、90～60重量%、好ましくは90～70重量%、がふつうである。必要に応じて用いられるエチレン性不飽和単量体は、それが共重合されているときは、その含有量が1～30重量%、好ましくは3～25重量%、がふつうである。この共重合体は、各単量体のそれぞれについて全部または一部を適当な重合開始手段、たとえばラジカル重合開始剤の分解(熱分解またはレドックス分解)、によって、溶液、懸濁、たまは乳化重合方式によって、製造することができる。

【0010】<イミド化剤>本発明でいう「イミド化剤」は、無水マレイン酸の酸無水物残基に作用してこれをイミド結合に変える化合物であって、これはアンモニアまたは第一級もしくは第二級アミンである。第一級もしくは第二級アミンを形成する置換基は、脂肪族(脂環族を含む)または芳香族炭化水素残基またはイミド化反応に支障のない置換基を有するこれら炭化水素残基の誘導体がある。脂肪族炭化水素残基としては、炭素数1～10程度、好ましくは3～8程度のものがふつうであり、芳香族炭化水素残基としては炭素数6～12特に好ましくは6～8程度、のものがふつうであり、イミド化反応に支障を及ぼさない置換基としてはハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基好ましくは低級アルコキシ基、その他がある。

【0011】本発明で使用するのに適当なイミド化剤の具体例を挙げれば、(イ)アンモニア、(ロ)脂肪族アミンたとえばメチルアミン、エチルアミン、n-ブロピルアミン、イソブロピルアミン、ブチルアミン、イソブ

チルアミン、s-ブチルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシリルアミン、オクチルアミン、ステアリルアミンなど、(ハ)芳香族アミンたとえばアニリン、オルトトルイジン、2,4,6-トリクロロアニリン、4-ニトロ-2-トルイジン、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、2-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-エトキシアニリン、4-エトキシアニリンなどがある。これらは各群内および(または)群間で併用することができ、またガス、溶液たとえば水溶液その他の形でイミド化反応に使用することができる。イミド化剤がアミンの場合は、生成イミドは、N-置換イミドである。

【0012】これらのイミド化剤は、与えられた加熱-加圧-剪断力印加条件下で無水マレイン酸を対応のイミドに変換させることができるが、必要に応じてイミド化触媒を使用することもできる。イミド化触媒としては、酸無水物を対応のイミドに変換する反応を促進しうる化合物がいずれも使用可能であるが、そのようなイミド化触媒の代表的な一群は第3級アミンである。イミド化触媒として有用な第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ビリジンなどがある。

【0013】<イミド化(その一)>本発明によるイミド化は、加熱-加圧-剪断力印加の条件の下で行なわれる。そして、この工程(第一工程という)の後に、イミド化反応物を減圧条件に付して、低分子挿雜物たとえば使用したイミド化剤、使用した溶剤ないし分散媒、副成物、その他、を除去する工程(第二工程)を実施する。この発明における第一工程で、イミド化前駆体共重合体をイミド化する際の圧力は、10 kg/cm²以上に保持する。圧力を所定値ないし所定範囲に保持するには、押出機の混練帯域に10 kg/cm²以上の圧力が付加されるようスクリューエレメントを構成し、この混練帯域へのイミド化剤の仕込圧力を10 kg/cm²以上に維持すればよい。圧力が10 kg/cm²未満では混練領域内でイミド化剤が気化して、溶融した前駆体共重合体内に入らず、混練効率が低下し、ひいては所望のイミド化効率が達成されないからである。

【0014】この発明における第一工程で、原料共重合体をイミド化する際の温度は、200℃以上270℃以下の範囲から選ばれる。反応温度が270℃を超ると、前駆体共重合体の分子量の低下が顕著になり、またイミド化反応が可逆的であることから逆反応の比率が高まって、却ってイミド化効率が低下するからである。一方、200℃より低い温度であると、前駆体共重合体の加熱溶融が不十分となったり、たとえ溶融しても高粘度のためイミド化剤との混練効率が低下し、ひいては所望のイミド化効率が達成されないからである。

【0015】この発明における第一工程で、前駆体共重合体をイミド化する際の混練条件は、10 sec⁻¹以上2

50 sec⁻¹以下の剪断速度範囲から選ばれる。与えられる剪断速度が10 sec⁻¹に達しない状態で原料共重合体をイミド化剤と共に溶融混練した場合には、両者の均一な混練がなされないため、均一にイミド化されたイミド化共重合体が得られず、一部イミド化率の低い共重合体部分を含有することが避けられない。このイミド化が十分行なわれていない部分は、当然溶融混練時の熱履歴による分子量の低下をうけるため、得られるイミド化共重合体は、高い均一な分子量を有することはできなくて、一部かなり低分子量の共重合体部分を含有していることになる。この一部含有されている低イミド化率/低分子量共重合体は、耐高温安定性にはあまり影響を及ぼさないが、ABS樹脂などとのブレンド樹脂の耐衝撃強度に対しては大きな影響を与えるため、低剪断速度条件下でイミド化されたイミド化共重合体は、高い耐衝撃性を有するABS樹脂等とのブレンド樹脂を与えることが難しい。一方、250 sec⁻¹をこえる剪断速度の場合は、今度は局所的剪断発熱のための共重合体の分子量低下をひきおこすので、やはり好ましくない。なお、高い均一な分子量およびイミド含有量を有することが本発明によるイミド化共重合体の特に望ましい特性であり、従来の方法では達成できなかったと解されるものである。すなわち、本発明により得られたイミド化共重合体はそのほとんど大部分の共重合体分子が同一の分子量およびイミド含有量を有しており、その結果、それとABS樹脂などとのブレンド樹脂は、高い耐熱性や耐高温安定性に加えて、高い耐衝撃性をあわせもつことができる。また、本発明によるイミド化共重合体の分子量はその前駆体である無水マレイン酸共重合体の分子量に極めて近く、このことは、分子量の低下をきたす従来の方法と比較すると同様に非常な利点である。

【0016】この発明によるイミド化のもう一つの反応条件、すなわち加熱混練時間は、2分以上5分以内に限定される。5分間を超えると、200°C以上の高温では共重合体の分子量が低下するとともに、生産効率も低下し、一方2分間未満では混練効率が低下して高いイミド化効率が達成されないからである。イミド化剤の使用量は、共重合体中の無水マレイン酸1モルにつき0.8~1.5モルであることが望ましい。また、イミド化反応時に、あるいはその前段工程として実施されることの多い装入帯域での混練(詳細特記)時に、生成イミド化共重合体またはその前駆体共重合体の着色または分子量低下等の劣化を防ぐため、酸化防止剤としてフェノール系安定剤、リン系安定剤、または(および)イオウ系安定剤等を併用することができる。

【0017】この発明によるイミド化では、第一工程で前駆体共重合体をイミド化した後に、第二工程でイミド化共重合体から低分子挿雜物を除去する。低分子挿雜物の除去の方法は、イミド化された共重合体に含まれる副生物、未反応物等の種類に応じて、通常の技術を用いて

実施することができる。例えば、所慣ペント法によって、イミド化された共重合体を溶融状態とし、これに減圧(真空を包含する)を適用して、同時にさらに加熱して実施することができる。真空を適用する場合には真空度を、例えば50~200Torrとすることができる。

【0018】<イミド化(その二)>図1は、この発明に基づくイミド化共重合体の連続製造法を実施するための装置を概略的に示すものである。この装置1は、同方向回転完全噛合型二軸スクリュー押出機であり、イミド化前駆体共重合体の供給口5と、予備混合域6とがあり、混練帯域3には、イミド化剤を圧入するポンプ7と、このポンプ7に接続したイミド化剤供給口8とが備えてあり、更に、装入帯域2と混練帯域3との間、および混練帯域3と除去帯域4との間に、所望のイミド化圧力を維持するためのシールエレメント13および14が配設されている。除去帯域4には、ペントロ9および10が設けられ、ペントロはトラップ11を介して真空ポンプ12に接続されている。除去帯域4の出口にはノズルロ(ダイ)15が設けられている。

【0019】このような装置を使用して行なうイミド化は、イミド化前駆体共重合体を、混練帯域に連通する装入帯域に連続的または間欠的に装入し、これを該装入帯域から連続的または間欠的に混練帯域に給送して、イミド化剤と混練し、このようにして得られたイミド化反応生成物を連続的または間欠的に除去帯域に給送することからなる方法によって実施されることがふつうである。この発明は、上記の連続式装置例以外に種々の装置を用いて実施することができる。例えば、単軸押出機、噛合型二軸スクリュー押出機、非噛合型二軸スクリュー押出機などの各種の押出機、変形スクリューおよびパレルタイプのコニーダーあるいは非スクリュータイプのラム押出機などの連続式装置および種々のバッチ式装置がある。好ましい実施可能な装置としては、同方向回転完全噛合型二軸スクリュー押出機がある。これは混練効果が高く、かつ停滞がなく(セルフクリーニング性が高く)、均一な混練が可能で、しかも混練領域に圧力を発生しないし維持しやすいからである。また、本発明によるイミド化は、図1の装置において装入帯域を省略した装置によって実施することもできる。すなわち、混練帯域3に、イミド化前駆体共重合体をイミド化剤とは別個にあるいはイミド化剤と共に供給する。

【0020】

【実施例】以下の実施例および比較例は、本発明を更に具体的に説明するためのものである。この発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例1

内容積が2リットルの完全混合型の攪拌反応器に、ステレン8.8.9重量%、メタクリル酸メチル4.0重量%、メチルエチルケトン7.1重量%の合計100重量

7

部に対し、ジ-tert-ブチルパーオキシアセテート0.011重量部を添加した混合液を2.0kg/HRの速度で連続して供給した。同時に、同じ反応器に、約70℃に加熱した無水マレイン酸モノマーを0.4kg/HRの速度で連続的に供給した。重合温度を150℃にし、重合を重合転化率65重量%まで進行させて、重合反応液を連続して取り出した。

【0022】連続して取り出した重合反応液を、直ちに200℃/50Torrの脱揮装置に送って、未反応モノマーおよび溶剤を分離し、ペレット化した。得られたペレットは、分析の結果、ステレン/無水マレイン酸/メタクリル酸メチルの組成が重量%で、69/26/5の三元共重合体であった。図1に示すような、30mmの同方向回転完全噛合型二軸スクリュー押出機を用いて、これに上記の通りに得られた三元共重合体であるイミド化前駆体共重合化を5kg/HRの速度で供給した。この押出機の混練帯域は、殆どがニーディングディスクから構成され、その両端にシールエレメントが装着されている。イミド化押出条件は、温度が250℃、剪断速度が50s⁻¹、ならびに混練帯域の平均滞留時間が約3分、になる様に設定した。

【0023】ここでいう剪断速度(S)は、次式に準拠して決定した。

$$S = \pi DN/h \quad D: \text{スクリュー直径}$$

N : スクリュー回転数

h : スクリュー溝深さ

また、混練帯域の平均滞留時間は、下記に示すような方法で測定した。ある押出条件のもとで原料共重合体を押出しながら、共重合体ペレットの供給口5から黒色あるいは赤色着色剤マスターbatchを添加し、共に開放状態にしてあるイミド化剤供給口8及び第一ベントロ9での溶融ポリマーの色の変化を観察する。それぞれの箇所における着色しあじめる時間と着色剤による発色が完全に無くなる時間をT(8-始)、T(8-終)、T(9-始)及びT(9-終)として次式により平均滞留時間RTを計算する。

$$RT = [(T(9-\text{始}) - T(8-\text{始})) + (T(9-\text{終}) - T(8-\text{終}))] \div 2$$

【0024】イミド化剤としてアニリンを用い、これをその供給口から1.2kg/HRの速度で混練帯域に供給した。このときのアニリン仕込ポンプの吐出圧力は、12kg/cm²であった。ベントロにはともに約100torrの減圧を適用し、そのベントロからの副成水および未反応アニリンをトラップに分離回収した。溶融樹脂はノズルからストランド状にして押出し、このストランドを水槽で冷却し、カッターで切断して、ペレット状とした。得られたイミド化共重合体は、赤外分光光度計で定量分析した結果、90%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化共重合体の物性は、第1表に示す通りであった。得られたイミド化共重合体と高耐衝撃性ABS樹脂

8

(モンサント化成株式会社製「タフレックス710」(アクリロニトリル:24%、ブタジエン:21%、ステレン:55%、MFR:8g/10分(240℃/10kgf)、VICAT:90℃)との重量比1/1の混合物を、混練用30mm同方向回転完全噛合型二軸スクリュー押出機を用いてコンパウンドイングして、耐熱性樹脂組成物を得た。上記の樹脂組成物の物性は、第2表に示す通りであった。

【0025】実施例2

実施例1に記載の例において、イミド化押出条件のうち、温度を270℃に、また剪断速度を30sec⁻¹に変更した以外は、同例におけると同様にしてイミド化共重合体および耐熱性樹脂組成物を製造した。得られたイミド化共重合体は、80%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化共重合体の物性を第1表に、また耐熱性樹脂組成物の物性を第2表に示す。

【0026】実施例3

実施例1に記載の例において、イミド化押出条件のうち剪断速度を15sec⁻¹変更し、またイミド化剤としてアニリン(同例におけると同様)のほかに、イミド化触媒として0.5重量部(前駆体共重合体中の無水マレイン酸残基を基準)のN,N-ジメチルデシルアミン(DMDA)を使用した外は、同例におけると同様にして、イミド化共重合体および耐熱性樹脂組成物を製造した。得られたイミド化共重合体は、95%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化共重合体および耐熱樹脂組成物の物性は、第1表および第2表に示す通りであった。

【0027】比較例1

実施例1に記載の例において、原料共重合体のイミド化押出条件のうち、剪断速度を8sec⁻¹に変更した外は、同例におけると同様にしてイミド化共重合体および耐熱性樹脂組成物を製造した。得られたイミド化共重合体は、88%のイミド化収率を有していた。イミド化共重合体の物性を第1表に、耐熱性樹脂組成物の物性を第2表に示す。

【0028】比較例2

実施例2に記載の例において、イミド化押出条件のうち、剪断速度を8sec⁻¹に変更した外は、同例におけると同様にしてイミド化共重合体および耐熱性樹脂組成物を製造した。得られたイミド化共重合体は、81%のイミド化収率を有していた。イミド化共重合体の物性を第1表に、耐熱性樹脂組成物の物性を第2表に示す。

【0029】比較例3

実施例3に記載の例において、イミド化押出条件のうち、剪断速度を8sec⁻¹に変更した外は、同例におけると同様にしてイミド化共重合体および耐熱性樹脂組成物を製造した。得られたイミド化共重合体は、92%のイミド化収率を有していた。イミド化共重合体の物性を第1表に、耐熱性樹脂組成物の物性を第2表に示す。

9

10

【0030】

* * 【表1】

第1表

	原料 ⁽¹⁾ (S/MA/DMDA)	実施例			実施例		
		1	2	3	1	2	3
混練温度 ℃		250	270	250	250	270	250
混練時間 分・秒		2.40	3.05	3.30	3.10	3.20	3.15
剪断速度 sec ⁻¹		50	30	15	8	8	8
使用イミド化剤		ALN ⁽²⁾	ALN	ALN	ALN	ALN	ALN
イミド化剤圧力 kg/cm ²		12	12	12	12	12	12
イミド化剤モル比 ⁽¹⁾		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
使用触媒(量) (部)		無	無	DMDA ⁽³⁾ 0.5	無	無	DMDA 0.5
イミド化收率 モル%	0	90	80	95	88	81	92
分子量($\times 10^4$)	13.5	13.3	13.0	13.1	12.5	12.5	12.7
ビカット軟化点 ℃	145	156	155	157	155	155	156

注1) MA(無水マレイン酸)を基準として計算

注2) アニリン

注3) N,N-ジメチルデシルアミン

【0031】

* * 【表2】

第2表

	実施例			実施例		
	1	2	3	1	2	3
引張り強さ(Kg/cm ²)	485	480	485	480	480	485
引張り伸び(%)	35	30	35	20	25	25
曲げ強さ(Kg/cm ²)	845	840	845	840	845	845
曲げモジュラス(10^4 Kg/cm ²)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
IZOD衝撃強さ(Kg-cm/cm)	7.5	7.0	7.5	4.5	4.5	5.0
F D I (Kg-cm)	50	45	50	15	15	20
H D T U L (℃)	105	105	105	105	105	106
V I C A T (℃)	121	120	121	120	120	121
MFR(g/10分) ⁽¹⁾	20	21	20	21	21	21

【0032】第1表からわかるように、この発明の製造法により得られたイミド化共重合体と、比較例により得

11

られたイミド化共重合体は、イミド化共重合体としての物性において（イミド化収率、分子量、耐熱性）ほとんど差異は認められない。しかしながら、第2表からわかるように、この発明の製造法により得られたイミド化共重合体とABS樹脂とのブレンド樹脂組成物は、優れた物性バランスを示し、特にIZOD衝撃強さやFDIにみられるように高い耐衝撃性を有しているのに対し、比較例より得られたイミド化共重合体とABS樹脂とのブレンド樹脂組成物は、耐衝撃性において大きく劣っている。

【0033】なお、第1表および第2表に記載した物性の測定は、以下の方法に準拠して行った。

- 1) 分子量（重量平均）：ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー
- 2) VICAT（ピカット軟化点）：JIS K-7 206
- 3) 引張り強さ：JIS K-7 113
- 4) 引張り伸び：JIS K-7 113
- 5) 曲げ強さ：JIS K-7 203
- 6) 曲げモジュラス：JIS K-7 203
- 7) IZOD衝撃強さ：JIS K-7 110
- 8) FDI（落錘衝撃強さ）：JIS K-7 211
- 9) HDTUL（熱変形温度／荷重撓み温度）：JS K-7 202
- 10) MFR（メルトフローレイト）：JIS K-7

12

210

【0034】

【発明の効果】本発明によれば耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体が非水系の一段落で連続的に経済的に製造することができることは、「発明の概要」の項において前記した通りである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による製造方法に用いることができる装置例の概略図。

10 【符号の説明】

- | | |
|----|------------|
| 1 | 装置 |
| 2 | 装入帶域 |
| 3 | 混練帶域 |
| 4 | 除去帶域 |
| 5 | 原料共重合体の供給口 |
| 6 | 予備混合域 |
| 7 | ポンプ? |
| 8 | イミド化剤供給口 |
| 9 | ペントロ |
| 10 | ペントロ |
| 11 | トラップ |
| 12 | シールエレメント |
| 13 | シールエレメント |
| 14 | ノズルロ（ダイ） |

【図1】

